УДК 544.46

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ МЕДИ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗОЛОТА, НАНЕСЕННОГО НА ЦЕОЛИТ ТИПА МОРДЕНИТ

Е.В. Смоленцева, А.Н. Пестряков, И.В. Тузовская, Н.Е. Богданчикова*, А.В. Симаков*, М. Авалос*

Томский политехнический университет
E-mail: Lena-smol@yandex.ru
*CCMC-UNAM, Apdo Postal 2681, Ensenada, B.C., Mexico

Показано влияние модифицирующей добавки меди на электронные и структурные свойства золота, нанесенного на аммиачный морденит. Установлено, что структура цеолита не разрушается в процессе приготовления и температурных обработок образцов. Совместное восстановление золота и меди было зарегистрировано методом температурно-программированного восстановления.

В последние несколько лет было показано, что золото, нанесенное на различные оксиды, такие как TiO_2, Co_2O_3, ZnO, Fe_2O_3, MgO, а также на цеолиты может проявлять высокую каталитическую активность в окислении CO даже при комнатной температуре [1]. Необычно высокую активность золота приписывают уникальности его электронных свойств, связанную с дисперсностью нанесенного золота (оптимальный размер частиц золота – в интервале 2...6 нм) [2]. Вместе с тем, в работах [3, 4] показано, что модифицирование Au/Al_2O_3 катализаторов оксидами различных металлов существенно улучшает каталитические характеристики данной системы. Влияние оксидов металлов на каталитическую активность золотосодержащих катализаторов в окислении CO и соотношение между активностью и средним размером золотых частиц было продемонстрировано в работе [4]. Введение золота в цеолиты позволяет благодаря их особенным кислотным свойствам и периодичной пористой структуре осуществлять стабилизацию ионов металла внутри пор, с последующей трансформацией их в нанесенные микрокластеры и наночастицы.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния модифицирующей добавки меди на процесс формирования и стабилизации состояний дисперсного золота в цеолитах.

Экспериментальная часть

Для приготовления образцов использовали аммиачную форму морденита с молярным отношением SiO_2/Al_2O_3=20 (компания Zeolyst, США) [www.zeolyst.com] Модифицирующую добавку меди в количестве 4 мас. % наносили методами ионного обмена и пропитки по влагоемкости из раствора соли $Cu(NO_3)_2{\cdot}xH_2O$ (содержание меди 26,7 мас. %) (компания Alfa-Aesar, 99,999 %) [www.alfa.com]. Ионный обмен проводили 24 ч при 60 °C и pH раствора 4 (соотношение $V_{носитель}$:$V_{раствор}$=1:10), после чего полученные образцы промывали дистиллированной водой и сушили при 60 °C в течение 1 ч на воздухе. Затем образцы, как после ионного обмена, так и после пропитки, прокаливали при 500 °C на воздухе в течение 4 ч с целью разложения нитратов до оксидных форм. Золото было нанесено на полученные носители с помощью метода ионного обмена из раствора комплекса $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$, который был приготовлен смешиванием компонентов: $HAuCl_4$ и NH_4OH при pH 7 [5] (соотношение $V_{носитель}$:$V_{раствор}$=1:10).

Полученные образцы были исследованы с использованием набора современных физико-химических методов. Морфология образцов и размер нанесенных частиц золота детально изучались с помощью электронного микроскопа JEOL-2010, оснащённого LaB_6-катодом в качестве источника электронов. Средний по диаметру размер нанесенных наночастиц золота и их распределение по размерам вычислялись, используя данные электронного микроскопа. Кристалличность и фазовый состав образцов изучались с применением рентгенофазового анализа. Измерения были выполнены при 20 °C с помощью Phillips X'pert XRD-дифрактометра с использованием источника излучения CuK_α. Интервал сканирования – $10°<2\theta<80°$ при скорости развертки 0,01 град/с (в 2θ). Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ) использовали для определения окисленных форм металлов. Запись спектров ТПВ осуществлялась на установке AMI-M, Altamira. Для восстановления использовалась смесь 8,6 об. % H_2 в Ar. Газом-носителем в ТПВ-системе служил Ar. Навеску образца 0,15...0,20 г помещали в U-образный реактор из пирекса. Скорость потока реакционной смеси составляла 30 мл/мин. Скорость разогрева печи от 20 до 550 °C составляла 20 °C/мин. В ходе эксперимента воду и аммиак, сохранившиеся в образцах, улавливали с помощью ловушек. Ловушка аммиака представляла собой стеклянную трубку, набитую влажными молекулярными ситами. Остатки аммиака и воду улавливали в ловушке, охлаждаемой смесью жидкого азота и спирта при –15 °C и расположенной непосредственно перед детектором, которая представляла собой U-образную трубку, из нержавеющей стали с металлическим сорбентом внутри. Для идентификации различных электронных состояний нанесенных металлов в модельных образцах был использован метод электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). Регистрацию электронных спектров проводили с помощью спектрометра Carry-300 Scan VARIAN с приставками диффузного отражения в области длин волн 200...850 нм. Пред-

ставленные спектры являются результатом вычитания спектра модифицированного носителя из спектра образца, содержащего золото. Обработку данных проводили с помощью программы Origin 6.1.

В тексте принято следующее обозначение образцов: Au/Cu-imp/NM, где метод нанесения модификатора меди обозначен как: пропитка (imp), ионный обмен (ion); тип цеолита (аммиачный морденит NM).

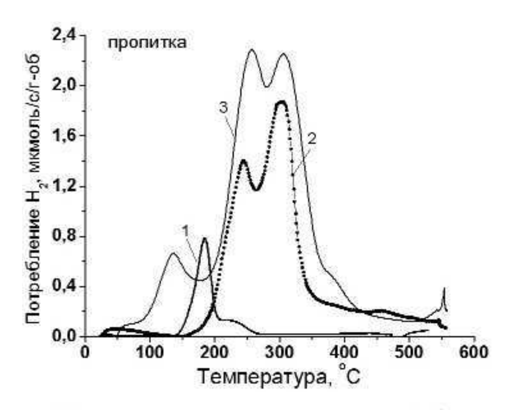
Результаты и их обсуждение

Температурно-программированное восстановление образцов водородом

Процедура ТПВ является очень информативной для анализа окисленных состояний золота и модифицирующих добавок в исследованных образцах. На рис. 1, кривая 1, приведен спектр ТПВ свежеприготовленного образца Au/NM, который представлен острым симметричным максимумом при 184 °С и сигналом при 235 °С. Интерпретация данных сигналов в литературе не однозначна. Авторы [6–8] приписывают максимумы поглощения в области 180...190 °С восстановлению Au^{+3} внутри каналов цеолита, а максимумы при 220...230 °С – на поверхности цеолита, соответственно. Согласно другому источнику [9] максимумы поглощения в области 180...190 °С относят к восстановлению Au^{+3} до Au^{+}, а максимумы при 220...230 °С – восстановлению Au^{+} до Au^{0}.

Анализ количества потребленного водорода в процессе ТПВ свидетельствует лишь о частичном восстановлении золота (до 44 %) в исследованных образцах. Можно предположить, что в данном образце золото было уже частично восстановлено; по всей вероятности наночастицы золота были образованы на стадии приготовления образцов.

Восстановление меди существенно зависит от способа ее введения в цеолит. Так, после нанесения меди методом пропитки, спектр ТПВ образца Cu-imp/NM состоит из трех относительно узких максимумов с температурами 225, 285, 331 °С и слабо выраженного сигнала при 450 °С (рис. 1, кривая 2). После ионного обмена при ТПВ Cu-ion/NM (рис. 1, кривая 2) наблюдаются максимумы поглощения водорода при 280 и 470 °С. Первый из них, согласно литературным данным [10], можно отнести к восстановлению изолированных ионов меди Cu^{2+} до Cu^{+} и ассоциированных ионов меди Cu^{2+} до Cu(0) в каналах цеолита. Второй – восстановлению изолированных ионов Cu^{+} до Cu(0). Сопоставление ТПВ-зависимостей для образцов, полученных разными методами, позволяет предположить, что в обоих случаях образуются подобные состояния меди, за исключением низкотемпературного максимума после пропитки. Появление данного низкотемпературного сигнала, возможно, связано с образованием незначительных количеств фазы оксида меди.



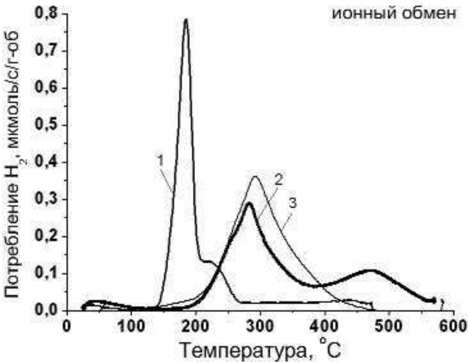


Рис. 1. *Зависимости количества потребленного водорода от температуры для Au/Cu/NM образцов, приготовленных методами пропитки по влагоемкости (imp) и ионного обмена (ion): 1) Au/NM, 2) Cu/NM, 3) Au/Cu/NM*

В целом, процессы восстановления медьсодержащих образцов Cu-imp/NM и Cu-ion/NM подобны. Вместе с тем, доля состояний меди, восстанавливающихся при более низких температурах, существенно выше для Cu-imp/NM образца. Более низкие температуры восстановления в большей мере характерны для предфазовых и фазовых образований оксида меди, чем для изолированных ионов меди, образующихся, как правило, в результате ионного обмена соединений меди с цеолитами. Видимо, в ходе пропитки медь наносится на цеолит менее равномерно. В свою очередь, для образца Cu-ion/NM не вся ионообменная медь была восстановлена в исследованном диапазоне температур.

Таблица. *Характеристика окислительно-восстановительных свойств исследованных образцов*

Образец	Содержание металла, мкмоль/г-образца		Потребление H_2, мкмоль H_2/г-образца*	
	Au	Cu	Au	Cu
Au/NM	135,5	–	89	–
Cu-imp/NM	–	643,6	–	680
Au/Cu-imp/NM	81,2	522,4	108	865
Cu-ion/NM	–	220,3	–	121
Au/Cu-ion/NM	4,3	220,3	2,9	118

** Предполагается, что восстановление золота происходит в интервале <220 °С, а восстановление меди – при >220 °С для биметаллических систем*

Введение золота в образцы не меняет существенно положение максимумов восстановления меди в диапазоне 200...350 °C, но приводит к сдвигу в область более низких температур восстановление изолированных ионов Cu^{+} в каналах цеолитов (рис. 1, кривая 3). Для образца Cu-imp/NM наблюдается сдвиг высокотемпературного максимума поглощения водорода, а в случае Cu-ion/NM высокотемпературный максимум даже налагается на сигнал при 280 °C, вызывая небольшой сдвиг максимума суммарного спектра в область более высоких температур. Сигнал при 143 °C для Au/Cu-imp/NM, вероятно, обусловлен восстановлением ионов золота. Для образца Au/Cu-ion/NM практически не наблюдается выраженных максимумов восстановления, характерных для ионов золота. Лишь разложение спектра ТПВ на составляющие позволило выделить сигнал очень малой интенсивности в области 187 °C, который можно приписать восстановлению катионов золота. Количество водорода, пошедшее на восстановление золота, очень мало по сравнению с медью. Результаты расчетов показывают, что 100 % восстановления золота не наблюдается ни в случае монометаллических систем, ни в случае биметаллических. Следовательно, нанесенные наночастицы золота присутствуют уже в свежеприготовленных образцах.

Электронная спектроскопия диффузного отражения

Оптические спектры поглощения системы Cu/NM при введении меди методами пропитки по влагоемкости и ионного обмена представлены на рис. 2. Полосы поглощения при 210, 370 нм и широкая полоса, начинающаяся приблизительно при 600 нм были зарегистрированы для всех исследуемых образцов. Авторы работ [11, 12], исследовавшие медь методом электронной спектроскопии, нанесенную на различные типы носителей (цеолиты природные и синтетические, Al_2O_3, эрионит), приписывают поглощение при 210 нм изолированным ионам меди Cu^{2+}, полосы поглощения в области 320...370 нм – переносу заряда O-Cu-O в фрагменте структуры, а полосы поглощения в области длин волн 620...850 нм – *d-d*-переходам в электронной структуре ионов меди Cu^{2+}. Метод нанесения меди на цеолит мало влияет на оптические проявления меди. Общее увеличение интенсивности поглощения в спектре для Cu-imp/NM относительно Cu-ion/NM, вероятно, обусловлено фоновым неселективным поглощением, характерным для массивной фазы оксида меди [13], присутствующей, по-видимому, в незначительных количествах в образце, полученном пропиткой.

Для аммиачного морденита Au/NM наблюдаются полосы поглощения при 280, 380 и 550 нм, рис. 3. Сигналы при 280 и 380 нм могут быть отнесены к Au^{3+} или Au^{+}, электроны которых при возбуждении УФ излучением совершают переход от металла к лигандам [14–17]. Кроме того, поглощение в этом интервале характерно для небольших кластеров золота, включающих в себя не более 15 атомов [18–20]. Полосу при 500...600 нм в литературе [21–23] приписывают оптическому поглощению коллективных осциллирующих электронов проводимости – плазменный резонанс металлических частиц золота. Увеличение температуры прокалки приводит к уменьшению относительной интенсивности полосы при 280 нм и преобразованию высокоинтенсивной полосы при 380 нм в широкую размытую полосу с тем же максимумом. Вероятно, полосы поглощения при 280 и 380 нм принадлежат различным состояниям золота. После прокалки при 200 °C можно наблюдать полосы поглощения с широким максимумом при 550 нм, что подтверждает образование металлических частиц золота [21–23]. Дальнейшее увеличение температуры прокалки приводит к укрупнению частиц золота, о чем свидетельствует полоса плазменного резонанса (более острая), а спектр в УФ области мало изменяется.

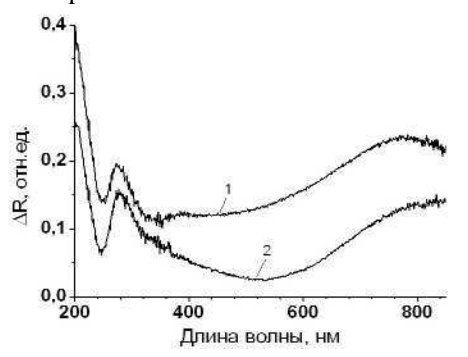


Рис. 2. *Разностные спектры ЭСДО образца Cu/NM после нанесения меди методами: 1) пропитки по влагоемкости, 2) ионного обмена*

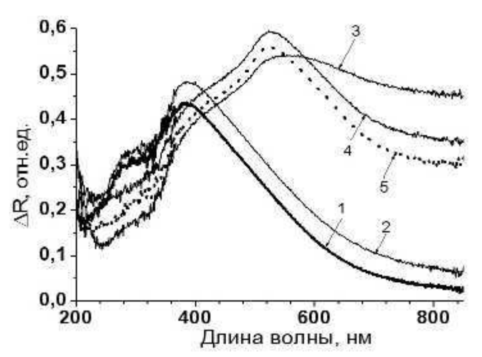


Рис. 3. *Разностные спектры ЭСДО образца Au/NM свежеприготовленного и прокаленного при различных температурах: 1) свежеприготовленный, 2) 100, 3) 200, 4) 300, 5) 500 °C*

В электронных спектрах системы Au/Cu-imp/NM после вычитания спектра соответствующего носителя для свежеприготовленного образца можно наблюдать полосы поглощения при 280 и 380 нм, (рис. 4), приписанные кластерам золота [19–21], и слабовыраженный, но наблюдаемый плазмон в области 550 нм, характерный для металлических частиц золота [21–23]. С очевидностью можно заключить, что наличие меди в биметаллических системах ускоряет образование наночастиц золота еще до проведения температурных обработок. Прокалка же образца при 100 °C приводит к резкому их образованию, что не наблюдалось для Au/NM образца. Прокалка образца при 200...300 °C

привела к трансформации полос поглощения в УФ области спектра (появлению высокоинтенсивной полосы при 280 нм, которая ранее представляла собой слабо выраженный сигнал, и преобразованию хорошо разрешенной полосы при 380 нм в размытую полосу с таким же максимумом).

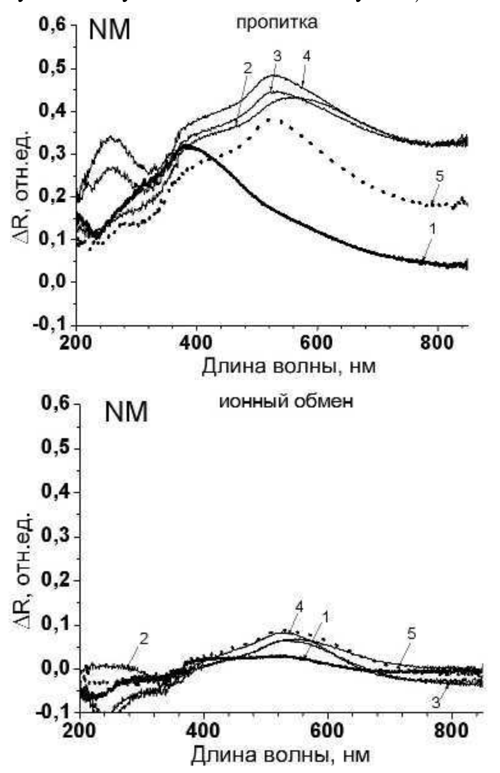


Рис. 4. Разностные спектры ЭСДО образцов Au/Cu/NM 1) свежеприготовленного; прокаленного при температурах: 2) 100, 3) 200, 4) 300, 5) 500 °С

Полосы поглощения малой интенсивности были зарегистрированы для образца Au/Cu-ion/NM. Наиболее вероятно, что это обусловлено очень незначительным содержанием нанесенного золота (всего 0,08 мас. %, в отличие от 1,6 мас. % для Au/Cu-imp/NM).

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ показал, что исследованные образцы Au/Cu/NM после нанесения добавки меди методом пропитки по влагоемкости и дальнейшего нанесения золота, а также после последующей прокалки вплоть до 500 °С имеют дифракционные полосы, идентичные рефлексам аммиачного морденита (рис. 5). Следовательно, не произошло существенного изменения кристаллической структуры цеолита. Фаза оксида меди не была обнаружена методом РФА.

После прокалки систем, содержащих оба компонента (и золото, и медь), при 500 °С в течение 1 ч на воздухе в образце были зарегистрированы нанесенные наночастицы золота. Рефлексы при 2Θ=38,2° и 44,4° в рентгенограмме прокаленного образца соответствуют типичным сигналам кристаллического золота обычной кубической решетки с кристаллографическими плоскостями Au (111) и Au (200), соответственно.

С помощью данных РФА было показано наличие нанесенных наночастиц золота в образцах только после проведения высокотемпературной обработки.

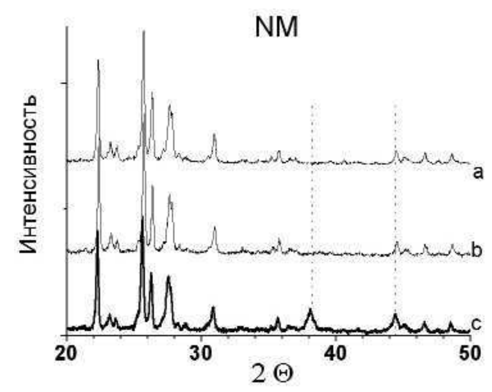


Рис. 5. Рентгенограммы образца Au/Cu/NM, приготовленного методом пропитки: a) NM, b) Au/Cu-imp/NM, c) Au/Cu-imp/NM, прокаленный при 500 °С

Электронная микроскопия и распределение нанесенных частиц по размерам

На рис. 6 представлена электронная фотография свежеприготовленного образца Au/Cu-imp/NM. Форма частиц, обнаруженных с помощью электронного микроскопа близка к округлой и резко отличается по контрасту от носителя.

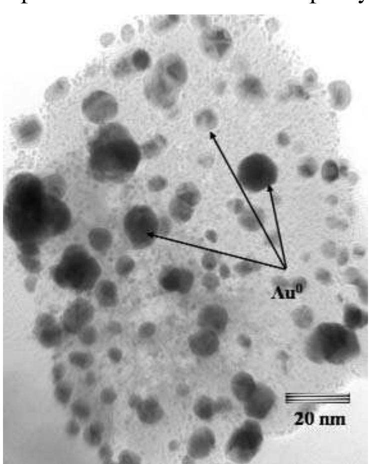


Рис. 6. Микрофотография свежеприготовленного образца Au/Cu-imp/NM

По всей вероятности, эти округлые образования принадлежат наночастицам золота, т.к. частицы подобной формы и контрастности были обнаружены для систем, также нанесенных на цеолиты, но не содержащих добавку меди. Каких-либо других образований обнаружено не было. Средний по диаметру размер нанесенных наночастиц золота, оцененный с помощью ЭМ, составил 7,2 нм (рис. 7) для исследуемой системы. Увеличение температуры прокалки практически не меняет среднего размера наночастиц золота (8,2 нм после про-

калки), что в ~2,5 раза меньше, чем для системы, приготовленной без добавки и нанесенной на аммиачный морденит.

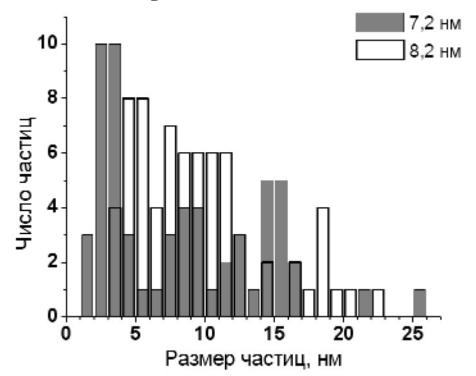


Рис. 7. *Диаграмма распределения нанесенных частиц золота по размерам для образца Au/Cu-imp/цеолит: свежеприготовленного – серая гистограмма и прокаленного при 500 °С – белая гистограмма*

Заключение

1. Метод введения добавки меди влияет на ее восстанавливаемость, согласно данным метода температурно-программированного восстановления. Наличие низкотемпературной составляющей при ТПВ образца полученного методом пропитки по влагоемкости, возможно, связано с образованием незначительных количеств фазы оксида меди CuO.
2. В биметаллических системах наблюдается совместное восстановление золота и меди в низкотемпературном интервале. Введение меди в образцы изменяет температуру восстановления золота, наличие золота, в свою очередь, облегчает восстановление меди, что особенно заметно в случае Au/Cu-imp/NM образца.
3. По данным метода электронной спектроскопии диффузного отражения плазменный резонанс, характерный для металлических частиц золота, наблюдается уже на стадии приготовления образцов в случае биметаллических систем, т.е. можно предположить, что наличие меди ускоряет образование частиц золота.
4. Кристаллическая структура цеолита была стабильна в процессе приготовления и температурных обработок образцов, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.
5. Данные электронной микроскопии показали однородность нанесенных наночастиц золота по форме, частицы представляли собой высоко контрастные вкрапления округлой формы.

Авторы выражают особую благодарность за помощь в проведении эксперимента E. Flores, I. Gradilla, F. Ruis, E. Aparisio, J. Peralta, M. Sainz, P. Casillas.

Работа проводилась при поддержке проектов по международному сотрудничеству (грант CONACYT No31366-U и PAPIIT-UNAM IN 109003) Энсенада, Мексика, гранта № 15134 программы «Развитие научного потенциала высшей школы», гранта Ур. 05.01.413 программы «Университеты России» и гранта ТПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haruta M., Tsubota S., Kobayashi T., Kageyama M., Genet M., Delmon B. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO_2, Fe_2O_3 and Co_3O_4 // J. Catal. – 1993. – V. 144. – № 1–2. – P. 175–192.
2. Bond G.C., Thompson D.T. Catalysis by gold // Catal. Rev. Eng. Sci. – 1999. – V. 41. – № 1. – P. 319–388.
3. Grisel R.J.H., Nieuwenhuys B.E. Selective oxidation of CO, over supported Au catalysts // J. Catal. – 2001. – V. 199. – № 1–2. – P. 48–59.
4. Grisel R.J.H., Nieuwenhyus B.E. A comparative study of the oxidation of CO, CH_4 over $Au/MO_x/Al_2O_3$ catalysts // Catal. Today. – 2001. – V. 64. – № 1. – P. 69–81.
5. Skibsted L.H., Bjerrum J. Studies of gold complex. I. Robustness, stability and acid dissociation of tetramminegold (III) ion // Acta Chem. Scand. – 1974. – V. A28. – № 1–2. – P. 740–746.
6. Lin J.-N., Wan B.-Z. Effects of preparation conditions on gold/Y-type zeolite for CO oxidation // Appl. Catal. B. – 2002. – V. 1257. – № 1. – P. 1–13.
7. Kang Y.-M., Wan B.-Z. Pretreatment effect of gold/iron zeolite-Y on carbon monoxide oxidation // Catal. Today. – 1995. – V. 26. – № 1–4. – P. 59–69.
8. Kang Y.-M., Wan B.-Z. Gold and iron supported on Y-type zeolite for carbon monoxide oxidation // Catal. Today. – 1997. – V. 35. – № 1–4. – P. 379–392.
9. Mohammed M.M., Salama T.M., Ohnishi R.O., Ichikawa M. Characterization of gold (I) in dealuminated H-mordenite zeolite // Langmur. – 2001. – V. 17. – № 15. – P. 5678–5684.
10. Torre-Abreu C., Henriques C., Delahey G., Ribeiro M.F. Selective catalytic reduction of NO on copper-exchanged zeolites: the role of the structure of the zeolite in the nature of copper-active state // Catal. Today. – 1999. – V. 54. – № 1–4. – P. 407–418.
11. Petranovskii V.P., Pestryakov A.N., Bogdanchikova N.E., Lunin V.V., Kryazhov A.N. Study of electronic states of supported copper in catalytic system // Memoria del Segundo Congreso Internasional de Ingenierie Fisica en Mexico, 2002. – P. 92–95.
12. Gurin V.S., Petranovskii V.P., Pestryakov A.N., Kryazhov A.N., Ozhereliev O.A., Hernandes M.A., Alekseenko A.A. Copper clusters and small particles stabilized within nanoporous materials // Europ. Phys. J.D. – 2003. – V. 24. – № 3–4. – P. 381–384.
13. Komova O.V., Simakov A.V., Rogov V.A., Kochubei D.I., Odegova G.V., Kriventsov V.V., Paukshtis E.A., Ushakov V.A., Sazonova N.N., Nikoro T.A. Investigation of the state of copper in supported copper-titanium oxide catalysts // J. Molecular Catal. A: Chem. – 2000. – V. 161. – № 2. – P. 191–204.
14. Vogler A., Kunkely H. Photoreactivity of gold complexes // Coordination Chem. Rev. – 2001. – V. 219–221. – № 3–4. – P. 489–507.
15. Salama T.M., Shido T., Onishi R., Ichikawa M. EXAFS/XANEX, XRD and UV-Vis characterization of intrazeolitic gold (I) prepared by monolayer dispersion of $AuCl_3$ inside Na-Y zeolite // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – № 5. – P. 3688–3694.
16. Yam V.W.-W., Chan C.-L., Li C.-K., Wong K.M.-C. Molecular design of luminescent dinuclear gold(I) thiolate complexes: from fundamentals to chemosensing // Coordination Chem. Rev. – 2001. – V. 216–217. – № 1. – P. 173–194.
17. Kunkely H., Vogler A. Optical charge transfer in the ion pair paraquant^{2+} $[Au(CN)_2]^-$ // Inorg. Chem. Comm. – 2000. – V. 3. – № 2. – P. 205–207.
18. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 312 с.

19. Kuribara K., Kizling J., Stenius P., Fendler J.H. Laser and pulse radiolitically induced colloidal gold formation in water and in water-in-oil microemulsions // J. Amer. Chem. Soc. – 1983. – V. 105. – № 4. – P. 2574–2579.

20. Omary M.A., Rawashdeh-Omary M.A., Chusuei Ch.C., Fackler J.P., Bagus P.S. Electronic structure studies of six-atom gold clusters // J. Chem. Phys. – 2001. – V. 114. – № 24. – P. 10695–10701.

21. Feldheim D.L., Foss C.A. Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterization and Applications. – N.Y.: Basel Marsel Dekker Inc., 2002. – 118 p.

22. Mulvaey P. Surface plasmone spectroscopy of nanosized metal particles // Langmuir. – 1995. – V. 12. – № 7. – P. 788–800.

23. Bogdanchikova N., Petranovskii V., Fuentes S. Role of mordenite acid properties in silver cluster stabilization // Mater. Sci and Eng., A. – 2000. – V. 276. – № 2. – P. 236–242.